UEBER ISOMERIE

ZWISCHEN

ANTIDIAZOHYDRATEN

UND

PRIMAEREN NITROSAMINEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

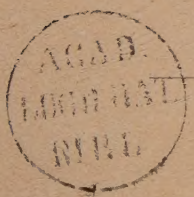
VORGELEGT

AM 23. MAI 1902

VON

WILHELM POHL

AUS EGER.



WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1902.

MEINER

TEUREN MUTTER

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. *A. Hantzsch* im chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Ich erlaube mir, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. **A. Hantzsch**

meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für das mir allzeit entgegengebrachte Wohlwollen und den Beistand, den er mir während der Ausführung dieser Untersuchung zukommen liess.

Die aus den Antidiazotaten erhältlichen freien Wasserstoffverbindungen sind bekanntlich tautomer; nach *Hantzsch* und *A. Engler*[1]) sind sie unter den von ihnen eingehaltenen Bedingungen meist primäre Nitrosamine, Ar.NH.NO, bisweilen aber auch die den Antidiazotaten als Säuren zugehörigen Diazohydrate Ar.N:N.OH.

Die Isolirung der beiden isomeren Formen von ein und derselben tautomeren Substanz schien, angesichts der Zersetzlichkeit aller hierher gehörigen Verbindungen und des leichten Ueberganges des einen Typus in den anderen, fast aussichtslos zu sein. Dennoch ist es in einigen Fällen gelungen, diese Tautomerie in eine Isomerie überzuführen durch den Nachweis der Existenz der beiden structurverschiedenen Verbindungen:

$$\underset{\text{Antidiazohydrat}}{\text{Ar.N}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{OH}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{primäres Nitrosamin.}}{\text{Ar.NH}\overset{\cdot}{\text{N}}\text{O}}$$

Damit ist zugleich wohl zum ersten Mal einwandfrei Structurisomerie innerhalb eines

[1]) Berliner Berichte 32, 1703 [1899]; 33 2188 [1900].

rein anorganischen Atomcomplexes, d. i. der nur aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Gruppe .N_2OH nachgewiesen.

Die Bildung dieser beiden Isomeren erinnert sehr an die der zwei isomeren Nitrokörper. Wie aus den Alkalisalzen R.CH : NOOMe durch starke Säuren primär die labilen Isonitrokörper R CH :NOOH erhalten werden, die sich mehr oder minder leicht, häufig spontan in die stabilen, echten Nitrokörper $R.CH_2.NO_2$ umwandeln, so bilden sich auch hier aus Antidiazotaten durch Säuren primär die Antidiazohydrate, die aber ähnlich den Isonitrokörpern, meist so labil sind, dass sie nur in einigen Fällen isolirt werden können und sich unter später zu besprechenden Bedingungen leicht in die isomeren, primären Nitrosamine umwandeln:

$$\begin{array}{ccccc} Ar.N & & Ar.N & & Ar.NH \\ \ddot{N}.OMe & \longrightarrow & \ddot{N}.OH & \longrightarrow & \dot{N}O. \end{array}$$

Die Antidiazohydrate sind also die echten Säuren, die primären Nitrosamine die Pseudosäuren.

Die Nitrosamine sind auch — analog wie die Nitrokörper im Vergleich zu den Isonitrokörpern — insofern gegenüber den Diazohydraten als die stabileren Formen zu bezeichnen, als alle Diazohydrate stets in die Nitrosamine überzuführen sind und sogar häufig nur vorübergehend existenzfähig sind, während umgekehrt die Rückverwandlung von Nitrosaminen in Antidiazohydrate nur indirect, nämlich durch Alkalien, also unter Vermittlung der Antidiazotate, möglich ist.

So kann man auch die Diazohydrate meist nur dann isoliren, wenn man bei möglichst tiefer Tem-

peratur aus den Lösungen der Antidiazotate durch Zufügung von relativ starken Säuren — Mineralsäuren, bisweilen auch noch Essigsäure — das gesammte Diazohydrat auf einmal in Freiheit setzt und durch plötzlichen Uebergang in den festen Zustand fixirt. Sehr schwache Säuren, wie Kohlensäure, welche die Antidiazotate nur langsam zersetzen, fällen dagegen das Nitrosamin, und zwar aus folgendem Grunde. Da die Umsetzung durch Kohlensäure ursprünglich nur partiell ist, also primär nur wenig, gelöst bleibendes Diazohydrat erzeugt, so würde die Reaction in diesem Gleichgewichte stehen bleiben, wenn nicht das Diazohydrat sich langsam in das Nitrosamin umwandelte. Da dieses eine Pseudosäure ist, wird das Gleichgewicht gestört; dadurch wird durch überschüssige Kohlensäure neues Anhidiazohydrat in Freiheit gesetzt; dieses wird wieder isomerisirt und so schliesslich die gesammte Verbindung ArN_2OH als Nitrosamin gefällt.

Uebrigens wird die Umlagerung des Diazohydrates in Nitrosamin zweifellos durch Dissociation des beweglichen Wasserstoffatomes beschleunigt, wenn nicht ausschliesslich hervorgerufen, sodass der Vorgang wohl eigentlich so zu formuliren sein dürfte:

$$\begin{matrix} Ar.N & & Ar.N & & Ar.NH \\ \ddot{N}O' & + Me \cdot \longrightarrow & \ddot{N}O' & + H \cdot \longrightarrow & \dot{N}O \end{matrix}$$

Denn für diese Auffassung spricht der Umstand, dass in demselben Masse, als durch Zusatz einer starken Säure die Dissociation des Anhydiazohydrates zurückgedrängt wird, dieses letztere auch als

solches ausgeschieden wird, während durch die schwache Kohlensäure die Dissociation nicht wesentlich zurückgedrängt und dadurch auch die Isomerisation begünstigt wird.

Das chemische Verhalten der beiden Isomeren ist, vorausgesetzt, dass beide Formen relativ haltbar sind, sehr charakteristisch verschieden, genau entsprechend den obigen Formeln. Die Antidiazohydrate verhalten sich als reactionsfähige hydroxylhaltige Säuren, die Nitrosamine als indifferente Pseudosäuren. Beides gilt, was wegen der durch gewisse Lösungsmittel spontan eintretenden Umlagerung der Diazohydrate in Nitrosamine hervorzuheben ist, auch für den festen Zustand der beiden Isomeren. Die Diazohydrate reagiren also als echte Säuren direct mit trockenem Ammoniak unter Bildung von Ammoniumsalzen; die Nitrosamine werden durch Ammoniak als Pseudosäuren nicht angegriffen. Die Diazohydrate reagiren als Hydroxylverbindungen mit Acetylchlorid und Phosphorchloriden unter Bildung von Diazoniumchloriden, während die Nitrosamine hierdurch nicht in Diazoniumsalze zurückverwandelt werden. Phenylisocyanat, als Reagens auf Hydroxylgruppen wirkt auf feste Diazohydrate meist explosionsartig, auf Nitrosamine aber gar nicht ein. Charakteristisch ist auch das Verhalten der zwei Isomeren gegen Salzsäure. Da, wie später gezeigt werden wird, die Diazohydrate durch ihren Uebergang in wässriger Lösung zu Nitrosaminen isomerisirt werden, so verhalten sich die (verdünnten) wässrigen Lösungen der Diazohydrate und Nitrosamine gegenüber Salz-

säure gleich und werden hierdurch, wie *Hantzsch* und *Engler* nachgewiesen haben, langsam in die Diazoniumsalze zurückverwandelt. Dagegen geben die primären Nitrosamine in ätherischer oder Benzol-Lösung Chlorhydrate von der Formel

$$\begin{matrix} Ar \\ NO \end{matrix}\!\!>\!NH,HCl$$

wie solche bei den secundären, aliphatischen Nitrosaminen bekannt, und von mir auch beim Nitrosomethylanilin nachgewiesen worden sind. Diese Salze der primären Nitrosamine konnten auffallender Weise nicht durch Austritt von Wasser in Diazoniumsalze verwandelt werden.

Umgekehrt werden die Antidiazohydrate durch Salzsäure sofort in Diazoniumsalze verwandelt, denn das durch tropfenweisen Zusatz einer Kaliumantidiazotatlösung zu einer Säure primär gefällte Antidiazohydrat wird durch die überschüssige Säure sehr rasch wieder als Diazoniumsalz gelöst. Auch trockenes Salzsäuregas fällt aus der ätherischen Lösung der Antidiazohydrate sofort die Diazoniumchloride und reagirt mit den festen Hydraten sogar explosionsartig. Beide isomeren Verbindungen RN_2OH kuppeln, aber die Diazohydrate weit energischer als die Nitrosamine.

Schliesslich ist noch hervorzuheben, dass die festen Diazohydrate leicht, manchmal spontan explodiren, während die Nitrosamine sich nie unter Explosion zersetzen.

Von physikalischen Unterschieden ist nur der allerdings ziemlich augenfällige zu erwähnen, dass

die Antidiazohydrate rein weiss, die primären Nitrosamine aber, wie die secundären, stets gelb sind.

Merkwürdig ist die leichte Umwandlung der Antidiazohydrate in primäre Nitrosamine. Nicht nur im festen Zustande, sondern noch rascher (anscheinend momentan während des Lösungsvorganges) werden die Antidiazohydrate durch gewisse Flüssigkeiten zu Nitrosaminen isomerisirt. Zwar werden die Diazohydrate Anfangs unverändert von Alkohol und von Aether gelöst; dies zeigt sich für die alkoholischen Lösungen dadurch, dass dieselben unter den später anzugebenden Bedingungen sehr rasch, alkoholische Nitrosaminlösungen sehr langsam kuppeln; ebenso geben die frisch bereiteten ätherischen Diazohydratlösungen die obigen Hydroxylreactionen mit Ammoniak, Säurechloriden und Phenylisocyanat, während sie in ätherischen Lösungen von Nitrosaminen ausbleiben. Aber eine Chloroform- und Benzol-Lösung aus Antidiazohydrat verhält sich gegen Ammoniak, Säurechloride und Phenylisocyanat genau so indifferent wie eine aus Nitrosamin hergestellte Lösung, muss also nach obigen zu einer Nitrosaminlösung geworden sein. Auch in den ätherischen (wohl auch in den alkoholischen) Lösungen verschwinden die Reactionen der Antidiazohydrate mehr oder minder schnell: die Diazohydrate isomerisiren sich also auch unter diesen Umständen zu Nitrosaminen. Selbst Wasser als Lösungsmittel hat denselben Effekt: denn da die wässrigen Lösungen aus Antidiazotaten neutral reagiren und Nichtelektrolyte sind wie *Hantzsch* und *Engler* zeigten, und da die ätherischen Extracte

aus wässrigen Diazohydrat-Lösungen im Gegensatz zu den aus den festen Diazohydraten bereiteten ätherischen Lösungen ebenfalls nicht mehr die Reactionen der ätherischen Diazohydratlösungen zeigen, so enthalten auch sie Nitrosamine. Daraus folgt also, dass Antidiazohydrate durch Wasser, Chloroform und Benzol unter sofortiger Isomerisation als primäre Nitrosamine gelöst werden, während Alkohol und Aether viel langsamer isomerisiren. Die Umlagerung durch Wasser wird wohl dadurch hervorgerufen, dass in demselben das Antidiazohydrat zum Theil jonisirt und der vom Sauerstoff abdissociirte Wasserstoff vom Stickstoff fixirt wird, sodass auf diese Weise ziemlich rasch die Gesammtmenge des Diazohydrats in Nitrosamin umgewandelt wird.

Dass Antidiazohydrate viel rascher kuppeln als primäre Nitrosamine, lässt sich nicht gut in wässriger, benzolischer oder Chloroform-Lösung feststellen, da die β-Naphtolazofarbstoffe, solange sie gelöst bleiben, nicht stark farbig sind. Wohl aber zeigt sich der Unterschied frappant, wenn man folgendermaassen verfährt: Man stellt bei 0^0 gleichconcentrirte, alkoholische Lösungen der beiden Isomeren her, versetzt mit gleich viel alkoholischer β-Naphtollösung und darauf mit Wasser: Hierbei wird aus der Diazohydratlösung das Kupplungsproduct aber aus der Nitrosaminlösung sofort, nicht oder nur in geringer Menge gefällt. Erst nach längerem Stehen ist auch aus der Nitrosaminlösung der Farbstoff reichlicher zu erhalten, wobei ebenfalls, wie in anderen Fällen, die Kupplungsgeschwindigkeit erheblich von der Natur des Benzol-

restes beeinflusst wird. So kuppelt von den nachfolgend beschriebenen Nitrosaminen das p-Nitroderivat $NO_2.C_6H_4.NH.NO$ am raschesten (aber doch nicht wie das isomere Antidiazohydrat, momentan); langsamer das Benzoylderivat $C_6H_5CO.C_6H_4.NH.NO$, noch langsamer das Dibromanisolderivat $CH_3O.C_6H_2Br_2.NH.NO$ und am trägsten das Tribromderivat $Br_3.C_6.H_2.NH.NO$.

Durch die Isolirung der beiden Isomeren und Feststellung ihrer wesentlich verschiedenen Eigenschaften ist auch die Auffassung von *Hantzsch* und *A. Engler* über die Natur der festen, aus den entsprechenden Diazotaten primär und direct gefällten Verbindungen $BrC_6H_4.N_2OH$, $NO_2C_6H_4.N_2OH$ und $C_{10}H_7.N_2OH$ zu modificiren. *Hantzsch* und *Engler* haben aus dem Verhalten dieser Stoffe in wässriger und Benzollösung geschlossen, dass sie Nitrosamine sind, was zwar unter diesen Bedingungen ganz richtig ist, was aber jetzt, nach Isolirung und Kenntniss dieser beiden isomeren Typen, für die in der angegebenen Weise direct erhaltenen f e s t e n Verbindungen nicht mehr gelten kann. Denn auch diese Verbindungen verhalten sich gegenüber Ammoniak, Phenylisocyanat und Acetylchlorid doch als Diazohydrate, gehen also erst secundär in die im festen Zustande sehr unbeständigen, aber doch mit Sicherheit nachweisbaren isomeren Nitrosamine über. Die Reactionsfähigkeit der primär gefällten Verbindungen ArN_2OH war natürlich angesichts ihrer Reactionslosigkeit in Lösungsmitteln, wie Benzol und Chloroform, so lange also zwei isomere Verbindungen $Ar.N_2OH$ noch nicht bekannt waren, am einfachsten

durch die Annahme zu erklären, dass auch feste Nitrosamine als Imidverbindungen mit Acetylchlorid oder Phenylisocyanat reagiren und unter gewissen Bedingungen sehr leicht in die Diazohydratform zurückverwandelt werden könnten. Erst durch den Nachweis, dass die echten Nitrosamine auch im festen Zustande reactionslos sind, ist diese nächstliegende Annahme unhaltbar geworden.

Die Existenz beider Isomeren ist nur in wenigen Fällen realisirbar; meist ist entweder nur das Diazohydrat oder nur das Nitrosamin im analysirbaren Zustande zu isoliren, also das zweite Isomere nur vorübergehend nachzuweisen. In noch anderen Fällen sind beide Formen so überaus zersetzlich, dass sie kaum oder garnicht isolirt werden können. Letzteres gilt für die einfachsten Verbindungen, $C_6H_5.N_2OH$, und alle methylirten Derivate, wie überhaupt Methylgruppen die Existenz von Diazoisomerien im allgemeinen ungünstig beeinflussen. Einführung negativer Gruppen in den Benzolrest wirkt umgekehrt, begünstigt also auch hier die Existenz beider Isomeren. Von den p-Brom und p-Nitro-Benzol-Verbindungen ist das Antidiazotat relativ stabil und das Nitrosamin äusserst unbeständig. Von den 2.6-Dibromtoluolderivaten ist dagegen das Hydrat kaum, aber das Nitrosamin schon etwas länger haltbar. Dasselbe gilt im erhöhten Grade für die Tribromderivate, deren Nitrosamine die beständigsten der ganzen Gruppe sind. Vergrösserung des aromatischen Restes ist im Wesentlichen ohne Einfluss auf die Beständigkeit dieser Körperklasse, da z. B. in der Diphenylreihe beide

Formen nicht isolirt werden können. Nur die Diazoderivate aus Dibromanisidin und aus p-Amidobenzophenon sind in Form beider Isomeren annähernd gleich stabil, weshalb auch die Einzelbesprechung mit diesen begonnen werden soll.

Experimentelles.

2.6-Dibromanisol-Diazohydrat und -Nitrosamin.

2.6-Dibrom-p-anisidin, durch directe Bromirung von p-Anisidin bekanntlich nicht erhältlich, sondern nur durch Methylirung des 2.6-Dibrom-p-nitrophenolsilbers und darauf folgende Reduction [1]) darstellbar wurde in Eisessiglösung bei Gegenwart der nöthigen Menge Salpetersäure mittels Amylnitrit diazotirt und ergab durch Fällung mit Aether das Dibromanisoldiazoniumnitrat als einen feinfasrigen, rein weissen Niederschlag, der anscheinend unbegrenzt haltbar ist. Trägt man die wässrige Lösung des Diazoniumsalzes in die 15—20-fache Menge concentrirte Kalilauge (1 : 1) unter Eiskühlung ein, so fällt das

Syndiazodibromanisolkalium, $CH_3O.C_6H_2Br_2.N$, $KO.\dot{N}$

als ein weisser, amorpher Niederschlag aus. Da es wegen seiner grossen Löslichkeit und Zersetzlichkeit, gleich den übrigen Synsalzen, nicht ausgewaschen

[1]) Ann. d. Chem. 217, 70.

werden konnte, so hielt es noch erhebliche Mengen von Kalilauge und Kaliumcarbonat zurück, was auch der Analyse zum Ausdruck kam:

0.2858 g Sbst.: 0.0804 g K_2SO_4 = 0.0364 g K.— 0.3431 g Sbst.: 0.0947 g K_2SO_4 = 0.0424 g K.

$C_7H_5Br_2O_2N_2K$. Ber. K 11.47. Gef. K 12.61, 12.37.

Vor Licht und Feuchtigkeit geschützt, ist es längere Zeit haltbar, namentlich wirkt das dem Salze anhaftende Kali gut conservirend. Es kuppelt, wie alle Syndiazotate mit β-Naphtol momentan sehr intensiv, und geht beim Ansäuern als Diazoniumsalz sofort in Lösung. Das isomere

Antidiazodibromanisolkalium, $\begin{matrix} CH_3O.C_6H_2Br_2.N \\ \ddot{N}.OK' \end{matrix}$

wird erhalten, wenn man die Diazoniumlösung in heisse, concentrirte Kalilauge einträgt und diese noch einige Zeit erwärmt. Das hierbei ausgeschiedene Antisalz ist meist etwas röthlich gefärbt, und wird am besten gereinigt, indem man es aus kalt gesättigter, wässriger Lösung durch etwas Kalilauge fällt und durch Erwärmen wiederum in Lösung bringt, worauf es beim Erkalten in Nadeln auskrystallisirt.

0.3114 g Sbst.: 0.0816 g K_2SO_4 = 0.0366 g K.

$C_7H_5Br_2O_2N_2K$. Ber. K 11.47. Gef. K 11.76.

Vom Syndiazotat unterscheidet es sich, abgesehen von seiner grösseren Beständigkeit, noch dadurch, dass es langsam und erst beim Erwärmen stärker kuppelt und beim Ansäuern nicht in Diazoniumsalz zurückverwandelt wird, sondern das Antidiazohydrat als einen weissen, voluminösen

Niederschlag liefert. Auch gegenüber Quecksilberchlorid verhalten sich die beiden Isomeren verschieden. Aus der Lösung des Antidiazotates wird ein weisses, relativ beständiges Quecksilbersalz, das natürlich der Antireihe zugehört, gefällt; aus der Lösung des Synsalzes entsteht zuerst ein ebenfalls weisses Quecksilbersalz, das aber unbeständig ist und sehr rasch (unter Bildung von Quecksilberoxyd?) gelb wird.

$CH_3O.C_6H_2Br_2.N$,
2.6-Dibromanisol-Antidiazohydrat, $\dot{N}.OH$

Aus der gut gekühlten Lösung des Antikaliumdiazotates wird, wie bereits erwähnt, durch Essigsäure im geringen Ueberschuss das Hydrat gefällt. Es ist rein weiss und kann ohne Aenderung der Farbe mit Eiswasser gewaschen und bei 0^0 im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet werden, wobei es sich freilich etwas gelblich färbt und in Folge dieser oberflächlichen Zersetzung einen geringen Fehlbetrag an Stickstoff aufwies.

0.2542 g Sbst.: 20.15 ccm N (19^0, 758 mm).
$C_7H_6H_2O_2Br_2$. Ber. N 9.03. Gef. N 8.79.

Der Diazostickstoff wurde bestimmt, indem das Hydrat in Salzsäure gelöst, die Luft mit Kohlenoxyd verdrängt und der Stickstoff durch Kupferchlorür abgespalten wurde, wobei schliesslich bis zum Sieden erhitzt wurde.

Das Dibromanisolantidiazohydrat ist in Wasser nur schwer und nur unter Verwandlung in das isomere Nitrosamin löslich. Die Lösung reagirt deshalb neutral. Sie kuppelt mit alkoholischer

β-Naphtollösung ziemlich rasch. In verdünnten Alkalien löst sich das Antidiazohydrat sofort zu Antidiazotat; in verdünnten Säuren dagegen löst es sich nur langsam, rascher in concentrirten. Aus Aether, in dem es sehr leicht löslich ist, wird durch trocknes Ammoniak sofort das Ammoniumsalz gefällt. Mit Acethylchlorid entsteht das Diazoniumchlorid, sowohl in ätherischer Lösung, als auch im festen Zustand. Phosphorpentachlorid wirkt auf das feste Hydrat explosionsartig ein, giebt aber in ätherischer Lösung ebenfalls das Diazoniumchlorid. Letzteres entsteht auch beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung. In Benzol und Chloroform löst sich das Hydrat ebenfalls leicht auf, jedoch unter Dunkelfärbung und Stickstoffentwickelung. Diese Lösungen sind gegen alle Reagentien, die auf das Hydrat an sich und in ätherischer Lösung einwirken, indifferent, enthalten also bereits das Nitrosamin.

2.6-Dibromanisolnitrosamin,
$CH_3O.C_6H_2Br_3.NH.NO.$

Dasselbe lässt sich wegen seiner Unbeständigkeit aus den eben erwähnten Lösungen nur durch Verdunsten, im stark zersetzten Zustande als braunes Harz gewinnen. Dagegen erhält man es fast rein folgendermaassen:

Leitet man in die wässrige Lösung des Antidiazotates bei 0^0 Kohlensäure ein, so fällt das Nitrosamin zwar langsam, aber schliesslich vollständig in Form intensiv gelber Flocken aus, die nach dem Auswaschen mit Eiswasser möglichst rasch über

Phosphorpentoxyd bei 0^0, aber nicht im Vacuum getrocknet werden müssen, da es sich unter vermindertem Druck rasch zersetzt. Die Analyse gab auch bereits einen geringen Stickstoffverlust zu erkennen.

0.1825 g Sbst.: 0.2248 g Ag Br. — 0.1862 g Sbst.: 13.9 ccm N (18.5^0, 755 mm). — 0.1424 g Sbst.: 11 ccm N (19^0, 754 mm).

$C_7H_6N_2O_2Br_2$. Ber. Br. 51.62, N 9.03.
Gef. „ 52.46, „ 8.60, 8.85.

Das Nitrosamin verhält sich als Pseudosäure, welche keine Hydroxylgruppe mehr besitzt, indifferent gegen alle Hydroxyl-Reagentien und zwar nicht nur in allen Lösungsmitteln (also im Gegensatz zum Antidiazohydrat auch in Aether), sondern auch im festen Zustande. Es reagirt also nicht mit Acetylchlorid, Phosphorpentachlorid, Phenylisocyanat und trocknem Ammoniak. Mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung entsteht nicht das Diazoniumchlorid, sondern ein Chlorhydrat des Nitrosamins in Form von kleinen, hellgelben Nädelchen. Durch Wasser wird die Salzsäure abgespalten, und das Nitrosamin zurückerhalten. Verdünnte, wässrige Säuren lösen das Nitrosamin überhaupt nicht zu Diazoniumsalz auf, concentrirte nur äusserst schwer und unter theilweiser Zersetzung. Auch verdünnte Alkalien wirken auf das Nitrosamin nicht ein, concentrirte wandeln es in Diazotat um. Mit β-Naphtol tritt langsam Kuppelung ein.

Benzophenon-Diazohydrat und Nitrosamin.

Paramidobenzophenon, vom Schmp. 121° wurde in gleicher Weise, wie Dibromanisidin, in Eisessig mit Amylnitrit bei Gegenwart der nöthigen Menge Salpetersäure diazotirt. Dass durch Aether gefällte, schwach gelbliche Benzophenon - Diazoniumnitrat wurde nach dem Abpressen in Wasser gelöst und unter Kühlung in concentrirte Kalilauge (1 : 1) eingetragen, wodurch sofort das recht beständige Antidiazotat ausfiel. Das Syndiazotat war auch bei tiefer Temperatur nicht erhältlich. Säuert man die wässrige Lösung des Salzes mit Essigsäure an, so fällt das

$C_6H_5CO.C_6H_4.N$

Antidiazohydrat, $\ddot{N}.OH'$

als rein weisser, voluminöser Niederschlag, der zuerst mit Eiswasser, hierauf mit etwas Alkohol und Aether gewaschen, auf Thon abgepresst und im Vacuum unter Eiskühlung getrocknet wurde. Der Stickstoffgehalt entsprach fast genau der obigen Formel.

0.1535 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 756.4 mm).

$C_{13}H_{10}N_2O_2$. Ber. 12.39. Gef. 12.22

Das Diazohydrat ist in Alkohol und Aether leicht löslich, und giebt in letzterer Lösung, aber auch in festem Zustande mit Ammoniak direct das Ammonsalz; es reagirt sehr energisch mit Phosphorchloriden, Phenylisocyanat, Acetylchlorid und trocknem Salzsäuregas, wird aber von wässrigen Säuren nur langsam zu Diazoniumsalz gelöst, während es natürlich auch von sehr verdünnten Alkalien sofort als Antidiazosalz aufgenommen wird.

In Wasser löst es sich schwer und wird dadurch so rasch in Nitrosamin verwandelt, dass die wässrige Lösung neutral reagirt. Auch Benzol und Chloroform wirken im gleichen Sinne isomerisirend, da in dieser Lösung sämmtliche Hydroxyl-Reactionen versagen. Das darin enthaltene Benzophenonnitrosamin $C_6H_5CO.C_6H_4.NH.NO$, wird in fester Form am besten durch Einleiten von Kohlensäure in die wässrige, gut gekühlte Lösung des Kaliumsalzes gewonnen. Es ist aber so unbeständig, dass es sich bereits beim Trocknen zu zersetzen beginnt und deshalb nicht analysirt werden konnte. Vom Hydrat unterscheidet es sich schon äusserlich durch die gelbe Farbe, chemisch ebenso deutlich dadurch, dass es gegen Ammoniak und alle Hydroxyl-Reagentien weder in Lösung noch in festem Zustande empfindlich ist. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung fällt ebenso wie beim Dibromanisolnitrosamin ein Chlorhydrat als hellgelber Niederschlag aus, der durch Wasser wieder in Salzsäure und Nitrosamin gespalten wird. Von concentrirten Säuren wird es nur nach längerem Einwirken partiell zu Diazoniumsalz gelöst, während ein anderer Theil zerstört wird. Concentrirte Alkalien wandeln es in das Antidiazotat um. Mit β-Naphtol kuppelt es langsam.

Während bei den Benzophenonderivaten $C_6H_5CO.C_6H_4.N_2OH$ das Diazohydrat beständiger ist als das Nitrosamin, gilt das Umgekehrte von den Tribrombenzolderivaten $C_6H_2Br_3.N_2OH$.

2, 4, 6-Tribrombenzolantidiazohydrat und Nitrosamin.

Das Tribromantidiazotat, $Br_3C_6H_2.N$ / $\dot{N}.OK$

wird folgendermaassen dargestellt: Man löst 1 Th. Tribromdiazoniumnitrat in 20 Th. Wasser, und trägt die Lösung in concentrirte Kalilauge langsam unter Umrühren ein, worauf sich das Kalizalz als weisse, flockige Masse abscheidet, während man bei Anwendung concentrirterer Diazolösung ein braungefärbtes, stark zersetztes Salz erhält. Das leicht lösliche und bei höherer Temperatur zersetzliche Salz kann nur schlecht und unter grossen Verlusten aus Kalilauge in Form röthlicher Nadeln krystallisirt erhalten werden und hielt auch noch beträchtliche Mengen von Kali zurück.

0.2862 g Sbst.: 0.0688 g K_2SO_5 = 0.0308 g K.
$C_6H_2Br_3N_2OK$. Ber. K 9.8. Gef. K 10.7.

Tribrombenzolantidiazohydrat wird, wenn man die Lösung des Kaliumsalzes bei 0° mit Essigsäure versetzt, im Moment des Eintropfens als rein weisser Niederschlag gefällt, der aber so unbeständig ist, dass er sich selbst bei tiefer Temperatur sehr rasch in das gelbe Nitrosamin umlagert und deshalb nicht einmal isolirt, geschweige denn analysirt werden kann. Dass die primäre, weisse Fällung wirklich das Antidiazohydrat ist, zeigt sich aber unzweideutig dadurch, dass sie in Säuren sehr leicht löslich ist, während das Nitrosamin von verdünnten Säuren kaum angegriffen wird. Trägt man nämlich die Lösung des Kaliumsalzes tropfenweise

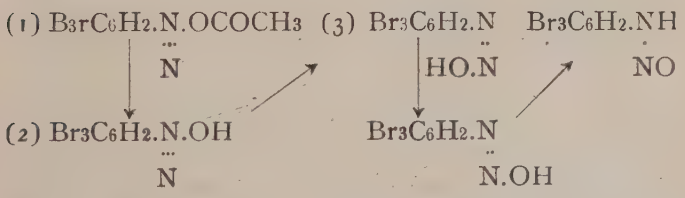
in nicht allzu verdünnte Salzsäure ein, so wird das sich anfangs ausscheidende Hydrat fast momentan wieder zu Diazoniumsalz gelöst; trägt man aber umgekehrt die Säure tropfenweise in die Lösung des Kaliumsalzes ein, so findet das sich ausscheidende Hydrat keine überschüssige Säure vor, mit der es Diazoniumsalz bilden könnte, hat deshalb Zeit, sich in das Nitrosamin umzulagern, und geht dann, weil es zu Nitrosamin geworden ist, durch einen Ueberschuss von Säure kaum mehr in Lösung. Ferner ist die primäre weisse Fällung als Diazohydrat durch die Ammoniak- und Acetyl-Chlorid-Reaction zu charakterisiren. Damit der Nachweis gelingt, muss man folgendermaassen verfahren: Die auf 0^0 abgekühlte Lösung des Kaliumsalzes wird im Scheidetrichter mit gleichfalls vorgekühltem Aether überschichtet und das durch die berechnete Menge Essigsäure gefällte Hydrat rasch in Aether durch Schütteln aufgenommen. Diese von der wässrigen Schicht rasch abgetrennte Aetherlösung giebt bei sofortige Einleitung mit Ammoniak das Ammoniumsalz, und durch sofortigen Zusatz von Acetylchlorid das Diazoniumsalz.

Schon nach kurzer Zeit treten diese Fällungen jedoch nicht mehr ein; das Antidiazohydrat hat sich alsdann auch in ätherischer Lösung vollkommen isomerisirt zum

2.4.6-Tribromphenylnitrosamin, $Br_3C_6H_2.NH.NO$.

Dieses beständigste und deshalb typischste primäre Nitrosamin ist auch das am leichtesten zugängliche; denn es wird nicht nur aus dem vorher

gefällten Antidiazohydrat, sondern, zufolge einer Hrn. *Blackler* zu verdankenden Beobachtung, sehr einfach und glatt aus Tribromdiazoniumsalzen durch überschüssiges Natriumacetat in wässriger Lösung erhalten; die anfangs klare Flüssigkeit scheidet beim Stehen langsam, aber schliesslich vollständig die gesammte Diazoverbindung als Nitrosamin aus. Diese Bildungsweise illustrirt besonders gut, wie viele Zwischenphasen bei der Umlagerung von Diazoverbindungen bisweilen übersprungen werden. Denn die Lösung enthält zuerst Tribromdiazoniumacetat (1); dieses muss erheblich hydrolysirt sein, da Tribromdiazoniumhydrat (2) relativ schwach, d. i. noch etwas schwächer als Ammoniak ist[1]). Der nicht dissociirte Antheil eines Diazoniumhydrats verwandelt sich (wenigstens theilweise) in Syndiazohydrat; da aber bie Synverbindungen der Tribromreihe nicht bekannt sind, sondern spontan zu Antiverbindungen isomerisirt werden, wird statt des Tribromsyndiazohydrats (3) spontan Tribromantidiazohydrat (4) und aus diesem endlich, wie oben gezeigt, sehr rasch Tribromnitrosam in (5) als einzig stabiles Endglied dieser Umwandlungskette entstehen:



[1]) Hantzsch und A. Engler. diese Berichte 33, 2155 [1900].

Tribromphenylnitrosamin bildet ein orangegelbes lockeres, amorphes Pulver und ist relativ beständig, namentlich im trocknen Zustande. Es kann im Exsiccator gut aufbewahrt werden, wenn derselbe vor Licht geschützt und nicht evacuirt wird, da es sich im Vacuum ziemlich rasch zersetzt.

0.1760 g Sbst.: 0.2789 g AgBr. — 0.1642 g Sbst.: 0.2616 g AgBr. — 0.2415 g Sbst: 16.1 ccm N (18°, 755 mm).

$C_6H_3Br_3N_2O$. Ber. N 7.80, Br 66.96.
Gef. „ 7.67, „ 67.44, 67.48.

Das Nitrosamin schmilzt bei 85—86° unter Zersetzung und ist in Wasser nur äusserst schwer, aber in allen übrigen üblichen Flüssigkeiten leicht löslich, es kann aber aus keiner Lösung anders als ein stark zersetzter, brauner Firniss wiedergewonnen werden, Gegen alle Hydroxylreagentien ist es unter allen Bedingungen völlig indifferent. Mit β-Naphtol kuppelt es langsam. Durch Alkalien wird es in wässrig alkoholischer Lösung unter Entfärbung glatt, in festem Zustande aber auch nur unter partieller Verharzung in Antidiazotat zurückverwandelt. Am glattesten und sofort in fester Form erhält man Letzteres aus der alkoholischen Lösung des Nitrosamins durch Zusatz einer ätherischen Lösung von Kaliumäthylat.

Hervorzuheben ist, dass es von wässrigen Säuren im Gegensatz zum Antidiazohydrat nur äusserst schwer und auch nach längerem Stehen nur unvollständig gelöst wird. Das zurückgebildete Diazoniumsalz kann man isoliren, indem man die Fällung mit Aether dadurch ermöglicht, dass man

der Mineralsäure eine genügende Menge Eisessig zusetzt.

Bei Abwesenheit von Wasser entsteht jedoch durch trocknes Salzsäuregas Tribromnitrosaminchlorhydrat, $Br_3C_6H_2.NH.NO,HCl$, das aus einer gesättigten Lösung des Nitrosamins in Aether, Chloroform oder Eisessig bei 0^0 als lichtgelbes Pulver ausfällt. Es kann mit Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet werden; jedoch nicht im Vacuum, da es sich alsdann genau wie das freie Nitrosamin zersetzt. Durch Wasser wird es glatt in seine Componenten gespalten.

0.2490 g Sbst. entsprachen 6.1 ccm $^1/_{10}$ *n.*-Silberlösung.

$C_6H_4N_2Br_3OCl$. Ber. HCl 9.10. Gef. 8.93.

Durch Bromwasserstoff entsteht das Nitrosaminbromhydrat von denselben Eigenschaften.

Methylphenylnitrosamin-Chlorhydrat,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.NO,HCl,$$

wurde als Repräsentant von Chlorhydraten secundärer, aromatischer Amine analog erhalten. Durch alkoholische Salzsäure wird bekanntlich das Methylphenylnitrosamin in *p*-Nitrosomethylanilin umgelagert. Das dabei vorher sich bildende Nitrosaminchlorhydrat kann aber leicht isolirt werden, wenn man zum Nitrosamin ungefähr die gleiche Menge Alkohol hinzufügt und unter Kühlung Salzsäuregas einleitet. Nach 1 – 2 Stunden krystallisirt das Chlorhydrat in hellgelben Nadeln aus. Es ist sehr beständig, wird beim Erhitzen erst zwischen $120-130^0$ langsam

zersetzt und löst sich in Wasser mit gelber Farbe, allerdings unter so weitgehender Hydrolyse, dass die gesammte Salzsäure auch hier titrirbar ist.

0.1242 g Sbst. entsprachen 7.2 ccm $^1/_{10}$ *n*.-Silberlösung.

$C_7H_9N_2OCl$. Ber. Cl 20.34. Gef. 20.37.

Erst bei längerem Stehen oder beim Erwärmen wandert die Nitrosogruppe in den Kern, was man an dem Auftreten der grünen Farbe des *p*-Nitrosomethylanilins erkennt.

Die aus 2.4.6-Tribrommetatoluidin erhaltenen Diazoderivate: das Antikaliumsalz, das Antidiazohydrat und das primäre Nitrosamin erinnern im Allgemeinen an die entsprechenden Diazokörper aus Tribromanilin, sind jedoch noch unbeständiger und wurden daher nicht genauer untersucht.

2.6-Dibrom-p-toluol-Antidiazohydrat und -Nitrosamin.

Das Antidiazokaliumsalz, $Br_2.C_6H_2(CH_3).N:N.OK$, entsteht genau so wie das Tribromsalz, ist jedoch beständiger und krystallisirt auch viel leichter. Erwärmt man nämlich die concentrirte Kalilauge, aus der es nach der beim Tribromsalz gegebenen Vorschrift gefällt wurde, auf etwa 70° und verdünnt bei dieser Temperatur vorsichtig mit Wasser bis zur Lösung, so scheidet es sich beim Erkalten in langen, weissen Nadeln aus, die nur beim vorherigen zu starken Erhitzen der Lösung einen röthlichen Farbenton annehmen. Das auf Thon abgepresste und über Phosphorpentoxyd getrocknete Salz wurde analysirt.

0.2054 g Sbst.: 0.0571 g K_2SO_4.

$C_7H_5Br_2ON_2K$. Ber. K 11.70. Gef. K 12.47.

Das Dibromtoluolantidiazohydrat, das beim Ansäuern der Kaliumsalzlösung als farblose Masse ausfällt, kann nicht isolirt werden, da es sich alsbald in das gelbe Nitrosamin umlagert. Doch ist es etwas beständiger als das Tribrombenzoldiazohydrat. Nimmt man es in der oben erwähnten Weise rasch in Aether auf, so wird daraus durch Ammoniak das Ammoniumsalz und durch Acetylchlorid das Diazoniumchlorid gefällt.

Auch das Dibromtoluolnitrosamin ist viel unbeständiger, als der Tribromkörper. Ursprünglich gelb, färbt es sich schon beim Filtriren und Trocknen braun und zersetzt sich so rasch, dass es nicht analysirt werden konnte. Jedoch giebt es, frisch gefällt, in ätherischer oder Benzollösung ein durch Wasser zersetzbares Chlorhydrat und erweist sich also dadurch als ein Nitrosamin, ebenso wie durch durch das Ausbleiben der Reactionen auf die Hydroxylgruppe.

Von den *p*-Nitro- und *p*-Bromdiazobenzolderivaten sind im festen Zustande die Antidiazohydrate, im gelösten Zustande die Nitrosamine die stabileren Formen.

p Nitrobenzolantidiazohydrat, $NO_2C_6H_4.\dot{N}$ / $\dot{N}.OH$,

ist also das directe Fällungsproduct aus der Lösung von „Nitrosaminroth„ durch Essigsäure oder Mineralsäuren. Denn es zeigt im festen Zustande alle Reactionen der echten sauren Hydroxylverbindungen.

Leitet man über das sorgfältig getrocknete Hydrat Ammoniak, so bildet sich additiv das Ammoniumsalz; mit Acetylchlorid reagirt es unter Salzsäureentwickelung, Phenylisocyanat und Phosphorchlorid reagirt es unter Verpuffung. Die Hydratform bleibt auch beim Uebergange in die ätherische Lösung erhalten, da in derselben sämmtliche Hydroxylreactionen erhalten bleiben. Wohl aber bildet sich beim Uebergange in die benzolische oder Chloroformlösung anscheinend momentan

das *p*-Nitrophenylnitrosamin, $NO_2.C_6H_4.NH$ / NO.

Denn diese Lösungen geben, wie schon *A. Hantzsch* und *Engler*[1]) feststellen, mit den erwähnten Reagentien keine Fällung. Dass sich das Diazohydrat schon beim Lösungsvorgange durch Benzol oder Chloroform verändert, zeigt sich auch darin, dass es beim Uebergiessen mit diesen nicht vorgekühlten Flüssigkeiten (nicht aber mit Aether) Stickstoff entwickelt, und dass sich die hellgelbe Substanz im gekühlten Benzol oder Chloroform mit dunkel gelbbrauner Farbe löst. Die Isomerisation erfolgt langsam auch in ätherischer Lösung, da auch diese allmählich dunkler und schliesslich gegen die Hydroxylreagentien inactiv wird. Sie erfolgt aber auch anscheinend momentan in wässriger Lösung; denn dass dieselbe eine Pseudosäure enthält, ist schon von *Hantzsch* und *Engler* dadurch nachgewiesen worden, dass das fast neutral reagirende Antidiazotat durch 1 Mol. Säure ein fast neutrales

[1]) Diese Berichte 32, 2 [1899].

System erzeugt. Daselbe zeigt sich aber auch evident daderch, dass die aus der wässrigen Lösung erhaltenen Aetherextracte nicht mehr wie die ursprünglichen ätherischen Lösungen „activ„ sind. Endlich lässt sich auch das feste Nitrosamin durch Einleiten von Kohlensaure in eine „Nitrosaminroth„-Lösung bei 0° in Form von gelben Flocken erhalten. Die bei 0° abfiltrirte Substanz ist freilich wegen ihrer Unbeständigkeit nicht analysirbar; sie ist jedoch in der 0° bereiteten ätherischen Lösung inactiv gegen Ammoniak und alle Hydroxylreagentien reagirt in wässriger Lösung neutral, giebt mit Alkalien wieder die neutralen Nitrodiazotate, zeigt also „abnorme Neutralisationsphänomene"; kurz, sie verhält sich als Pseudosäure. Mit dem festen *p*-Nitronitrosamin konnten die betreffenden Reactionen nur deshalb nicht ausgeführt werden, weil es sich schon beim Trocknen völlig zersetzt.

Orthonitro Diazoderivate.

Das Kalium Antdiazotat, das in schönen, goldgelben Blättchen durch Kalilauge ausgefällt wird, erinnert sehr an das isomer Parasalz. Jedoch zersetzt sich das durch Essigsäure gefällte Orthodiazohydrat fast augenblicklich nach seiner Ausscheidung. Ebenso wenig konnte durch Kohlensäurefällung das Nitrosamin erhalten werden.

Parabrom-Diazoderivate.

Was für die *p*-Nitroderivate festgestellt wurde, gilt auch für die *p*-Bromderivate, nur mit dem Unterschiede, dass die Letzteren weit zersetzlicher sind. Das aus der Kaliumsalzlösung bei 0° primär gefällte, weisse Product ist also das echte

p-Brombenzolantidiazohydrat, $Br.C_7H_4.N$ / $\ddot{N}.OH$, denn es reagirt im festen Zustande geradezu explosionsartig mit Ammoniak, Phosphorchlorid, Acetylchlorid und Phenylisocyanat, und zeigt dieselben Reactionen auch in der bei 0^0 bereiteten Aetherlösung.

Das p-Bromphenylnitrosamin ist, wie *Hantzsch* und *Engler* zeigten, in der wässrigen und benzolischen Lösung des Hydrats enthalten; es kann auch durch Kohlensäure aus dem Kaliumsalz in Gestalt gelber Flocken unter starker Kühlung erhalten werden, zersetzt sich jedoch schon vor vollendeter Fällung in der Flüssigkeit.

Diphenyl-Diazoderivate, $C_6H_4.C_6H_4.N_2OH$.

p-Amidodiphenyl gab durch Diazotirung in Eisessig mittels Amylnitrit bei Gegenwart der nöthigen Menge Salpetersäure und nachheriges Fällen mit Aether ein weisses, ziemlich beständiges Diazoniumnitrat, das beim Eintragen in mit Eis gekühlte Kalilauge ein farbloses, sehr unbeständiges, Diazotat lieferte, welches stark kuppelte und sich sowohl in festem Zustande, als auch in wässriger Lösung sehr rasch zersetzte, also alle Eigenschaften eines Synsalzes zeigte. Da dasselbe Salz auch durch Fällung mit heisser Kalilauge entstand, scheinen die Syndiazotate der Diphenylreihe ähnlich denen der Anisol- und Pseudocumol-Reihe, sehr schwer isomerisirbar zu sein. Unter diesen Umständen wurde auf die weitere Untersuchung verzichtet.

Anhang.

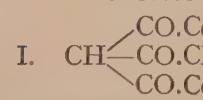
Vergleich der Reactionsfähigkeit isomerer Ketone und Enole.

Bekanntlich ist von *Hantzsch* u. *Kissel*[1]) nachgewiesen, dass die sogen. typischen Reactionen der Nitrokörper gar nicht den echten, sondern den Isonitrokörpern zu kommen, dass also die labile Modification zugleich die reactionsfähige ist. Nur die Isonitrokörper reagieren mit Brom, salpetriger Säure u. s. w., obwohl die Reactionsprodukte selbst der stabilen, echten Nitroreihe zugehören.

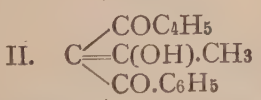
Aehnliches sollte für die isomeren Ketone und Enole untersucht werden; auch hier lag die Annahme nahe, dass ganz analog die Enolformen mit Doppelbindung reactionsfähiger sein werden, als die Ketoformen.

Als Untersuchungsobjekt wurde zweckmässig eine Verbindung gewählt, von welcher bei gewöhnlicher Temperatur die beiden Formen existiren und relativ beständig sind. Diesen Bedingungen genügt am besten das Dibenzoyl-Aceton, dessen beide Isomere,

Ketoform



Enolform



von *Claisen*[2]) dargestellt wurden. Die Enolform (Formel II.), erhalten aus dem Natriumsalz durch

[1]) Berl. Ber. XXXII Bd. III. 3137;
[2]) Annal. 1896 Bd. 291 pag 25.

Fällen mit Essigsäure, schmilzt bei 87—89°, die Ketoform (Formel I.), aus der Enolform durch Kochen mit 50% Alkohol gewonnen, schmilzt bei 107°.

Als Lösungsmittel diente Chloroform oder Benzol, welche Flüssigkeiten sich gegen die beiden Isomeren so vollständig indifferent verhalten, dass man sie aus ihnen unverändert umkrystalisieren kann.

Verhalten gegen Brom.

Gleich concentrirte Chloroform-Lösungen des Enols und des Ketons wurden mit Brom, das im gleichen Lösungsmittel gelöst war, tropfenweise versetzt. In beiden Fällen trat sofort unter Entwicklung von Bromwasserstoff Entfärbung ein. Auch bei 0° war kein Unterschied in der Geschwindigkeit der Reaction wahrzunehmen.

Bei Anwendung berechneter Mengen zeigte es sich ferner, dass nach Zusatz von 1 Mol. Brom in beiden Fällen das Ende der Reaction noch nicht erreicht ist, sondern dass noch mehr Brom absorbirt wird. Die Bromderivate aus der Keto- und Enolform sind, gleichviel ob sie durch Zusatz von 1 Molekül oder mit einem Ueberschuss von Brom dargestellt wurden, nicht einheitlich und konnten auch durch fraktionierte Krystallisation aus den verschiedensten Lösungsmitteln kaum getrennt werden. Der Schmelzpunkt schwankte zwischen 65°—84°, der Bromgehalt zufolge verschiedener Analysen zwischen 29—40%. Mit Eisenchlorid gaben sie die für die Enolform charakteristische Rotfärbung nicht.

Die für die eigentliche Frage wesentlichste Thatsache, dass das Brom auf die Enolform nicht

merklich rascher wirkte als auf das Keton, stand in auffallendem Gegensatze zu dem Verhalten der isomeren Nitrokörper, beziehungsweise zu der grösseren Reactionsfähigkeit des mit dem Enol zu vergleichenden Isonitrokörper. Es lag deshalb der Gedanke nahe, dass die gleichartige Reaction vom Keton und Enol gegen Brom nur dadurch bedingt sein könnte, dass das Keton durch Halogene erst zum Enol isomerisirt und dann erst substituirt wird. In der That wurde diese Vermutung bestätigt durch das

Verhalten gegen Jod.

Jod wirkt weder auf die Enol- noch auf die Ketoform substituirend ein, verwandelt aber das Keton quantitativ in das Enol. Die Ketoform wurde in Chloroform gelöst und Jod hinzugefügt. Nachdem nach 24 Stunden das Jod durch Ausschütteln mit einer Natriumthiosulfatlösung entfernt worden war, erwies sich der Rückstand nach freiwilligem Verdunsten des Chloroforms durch den Schmelzpunkt und die Eisenreaction als reines Enol, welches gleichfalls wieder durch Kochen mit 50% Alkohol in die Ketoform umgelagert werden konnte.

Da also das Keton durch Jod zu Enol isomerisirt wurde, wird das Brom analog wirken und dadurch erst auf die Enolform substituirend einwirken, ebenso wie *Claisen* constatirte, dass die Ketoform in verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten als solche unlöslich ist, aber durch die Alkalien in die Enolform umgewandelt und alsdann gelöst wird.

Ein verschiedenes Verhalten zeigen die beiden Formen gegenüber trockenem Ammoniak. In Chloroform oder Aether gelöst, gibt die Enolform beim Einleiten von Ammoniak sofort einen Niederschlag, während die Ketoform auch nach längerem Einleiten nicht reagirt. Die Ammoniakverbindung ist äusserst unbeständig, und verwandelt sich an der Luft sehr rasch wieder in das ursprüngliche Enol.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Pohl, Sohn des verstorbenen Advocaten Dr. Stephan Pohl und dessen Ehefrau Anna Pohl geb. Wolf, bin am 24. September 1875 in Eger, Böhmen, geboren und bin katholischer Confession. Ich besuchte das Gymnasium zu Eger, das ich mit dem Zeugniss der VI Classe verliess, um mich dem pharmaceutischen Berufe zu widmen. Nach dreijähriger Lehrzeit kam ich (1895) an die Universität Graz, wo ich nach vier Semestern das Apothekerexamen mit Auszeichnung bestand. 1897/98 genügte ich der Militärpflicht in Wien und begab mich hierauf nach Zürich an die Universität, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Nach einem Semester übersiedelte ich an die Universität zu Genf, von wo ich mich 1899 nach Würzburg wandte. Hier arbeitete ich, nachdem ich das Verbandsexamen für Chemiker bestanden hatte, unter der Leitung des Herrn Professors Dr. *A. Hantzsch* an der Dissertation vom Beginn des Sommersemesters 1900 bis Ende des Wintersemesters 1902.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen resp. Praktika der Herren Professoren:

Dr. Haberlandt, Dr. Klemensiewicz, Dr. Moeller, Dr. Pfaundler, Dr. Schrötter, Dr. Skraup zu Graz; Dr. Grubenmann, Dr. Kleiner, Dr. Werner in Zürich; Dr. Graebe in Genf; Dr. Beckenkamp, Dr. Hantzsch, Dr. Levy, Dr. Medicus, Dr. Röntgen, Dr. Tafel, Dr. Wien zu Würzburg.

Allen meinen sehr verehrten Herren Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.